КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

Том XLVIII 1986 № 6

УДК 532.63:537.612

ВЛИЯНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ ПРОТИВОИОНОВ НА СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО СЛОЯ В ПЛОСКОМ КАПИЛЛЯРЕ

Жарких Н. И., Духин С. С.

Система уравнений, описывающих пространственное строение диффузного двойного слоя ДС в плоской щелевидной поре, дополнена граничным условием, полученным при макрокинетическом описании влияния связывания противоионов на величину поверхностного заряда. Получены простые формулы, выражающие связь поверхностного заряда с поверхностным потенциалом, для предельных случаев высоких и низких зарядов, сильного и слабого перекрытия диффузных атмосфер в поре, низких и высоких значений константы связывания. Нейтрализация заряда ионогенных групп поверхности поры противоионами зависит не только от величины константы связывания, поверхностной плотности заряда, концентрации электролита, но и от ширины поры. В широком интервале параметров степень нейтрализации ионогенных групп при связывании противоионов остается неизменной при неограниченном убывании концентрации электролита. Поэтому концентрационная зависимость строения ДС при связывании противоионов может быть такой же, как и в получившей ранее широкое распространение модели постоянного заряда.

В предыдущей работе [1] систематизированы формулы для важнейших параметров двойного электрического слоя (ДС) в плоском капилляре — потенциала в центре капилляра и взаимосвязи заряда стенок капилляра и их потенциала. Выражения эти, основанные только на уравнении Пуассона — Больцмана для потенциала диффузного слоя ДС, носят в значительной мере формальный характер, поскольку в реальных коллоидно-химических системах ни заряд поверхности дисперсной фазы, ни ее потенциал не могут считаться заданными: они зависят от различных параметров системы и меняются при изменении этих параметров. Поэтому важно дополнить эти общие формулы какой-то конкретной моделью формирования заряда коллоидных частиц. Это позволит связать заряд и потенциал частиц с параметрами выбранной модели и, с одной стороны, изучить закономерности формирования ДС, вытекающие из принятой модели, а с другой — развить математический аппарат для восстановления параметров модели из экспериментальных данных.

Нумерация формул данной работы продолжает нумерацию работы [1]; обозначения, принятые в [1], используются и здесь.

Физические модели двойного слоя. Установленная в [1] связь заряда поверхности капилляра с ее потенциалом оказывается физически содержательной применительно к простейшим механизмам формирования ДС, когда можно воспользоваться независимой информацией либо о ψ_s, либо о σ_s. Если поверхностный потенциал определяется концентрацией потенциалопределяющих ионов, малой по сравнению с концентрацией индифферентного электролита, можно считать, что $\psi_s=\mathrm{const}$ в широком интервале концентрации последнего. Тогда выписанные в [1] соотношения типа (3.4) фактически позволяют установить зависимость заряда от концентрации индифферентного электролита при заданной постоянной величине потенциала.

Если же заряд поверхности определяется диссоциацией ионогенных групп, а связыванием и адсорбцией противоионов можно пренебречь, в соотношениях типа (3.4) можно считать заданной и не зависящей от

концентрации электролита величину σ_S. При этом указанные соотношения позволяют описать концентрационную зависимость потенциала.

При адсорбции противоионов теория диффузного слоя не носит замкнутый характер и должна быть дополнена рассмотрением процессов, протекающих в плотной части ДС. При этом, как показано в [2—4], в качестве физических параметров, не зависящих от концентрации электролита, выступает не заряд или потенциал поверхности, а адсорбционные потенциалы ионов. В [2—4] на основе совместного рассмотрения плотной и диффузной частей ДС получены формулы, позволяющие выразить штерновский потенциал, а также заряды диффузной и плотной частей ДС через адсорбционные потенциалы ионов. Аналогичная проблема поставлена и решена в той или иной степени в многочисленных работах, посвященных влиянию связывания противоионов [5, 6]. В качестве основных физических параметров, не зависящих от концентрации ионов, выступают концентрация ионогенных групп и константы связывания ионов. Механизм формирования ДС за счет диссоциации ионогенных групп часто реализуется в дисперсных системах и является основным для коллоидных полиэлектролитов. Роль связывания противоионов в коллоидной науке изучалась преимущественно применительно к оксидам [7—9]. При этом детально разработана методика определения концентрации ионогенных групп методом титрования. Концепция, использующая кинетические закономерности, формулируемые с использованием константы связывания, в настоящее время применяется и при рассмотрении формирования ДС за счет адсорбции ионогенных ПАВ [10]. При этом адсорбированные органические ионы могут связывать неорганические противоионы.

Как видно из соотношений типа (3.6), ширина щели влияет на заряд и потенциал. Это указывает на возможность влияния этого параметра и на связывание противоионов. Необходимость учета влияния размера пор на связывание возникает и при описании двойного электрического слоя электрохимически активных мембран, важном в связи с проблемой мембранного транспорта [11].

Вопрос о влиянии размера пор на связывание противоионов в данной работе исследуется на примере плоскопараллельной поры. Так как в задаче фигурирует много параметров, что затрудняет представление и анализ результатов, остановимся на предельных случаях, допускающих аналитическое рассмотрение.

Макроскопическое описание влияния связывания противоионов на величину поверхностного заряда. При связывании противоионов ионогенные группы могут находиться в двух состояниях — связанном и диссоциированном. Обозначим поверхностные концентрации ионогенных групп (для определенности катионных) в связанном состоянии $c_{\text{T}^+\text{A}^-}$, в свободном состоянии c_{T^+}, полную концентрацию c_b

$$c_{\text{T}^+}+c_{\text{T}^+\text{A}^-}=c_b \tag{11.1}$$

Концентрации ионогенных групп в диссоциированном и связанном состояниях связаны условием динамического равновесия процессов ассоциации ионов и их диссоциации. Скорость диссоциации, естественно, пропорциональна концентрации $C_{\text{T}^+\text{A}^-}$, скорость адсорбции пропорциональна произведению концентрации C_{T^+} и объемной концентрации анионов у поверхности $C_{\text{A}^-}|_{x=0}$

$$K_bC_{\text{T}^+}C_{\text{A}^-}=C_{\text{A}^-\text{T}^+} \tag{11.2}$$

причем константа K_b именуется константой связывания. Исключая $C_{\text{A}^-\text{T}^+}$ из системы уравнений (11.1) и (11.2), получим выражение для концентрации ионизированных групп, определяющих величину плотности поверхностного заряда

$$C_{\text{T}^+}=C_b/(1+K_bC_{\text{A}^-}|_{x=0}) \tag{11.3}$$

Концентрацию ионов у поверхности выразим с помощью формулы Больцмана

$$C_{A^-}|_{x=0} = C_1 e^{\psi_S} \qquad (11.4)$$

где C_0— концентрация вдали от поверхности.

Выражая эту концентрацию через дебаевский радиус и подставляя после этого (11.4) в (11.3), представим формулу для поверхностного заряда с учетом связывания в виде

$$\sigma_S = FC_{\text{т+}} = FC_b[1 + K\exp(\psi_S)] \qquad (11.5)$$

где

$$K = \frac{K_b \varepsilon RT \varkappa^2}{8\pi F^2} = K_b C_0 \qquad (11.6)$$

— безразмерная константа связывания.

Решая совместно уравнение изотермы связывания противоионов (11.5) и уравнение связи заряда ДС с потенциалом, можно выразить параметры ДС через полную плотность ионогенных групп C_b, константу связывания K и относительную толщину щели z_0

$$\sigma_S = g_1(C_b, K, z_0)$$
$$\psi_S = g_2(C_b, K, z_0) \qquad (11.7)$$

Нашей задачей будет отыскание предельных случаев, в которых для функций (11.7) можно получить сравнительно простые явные выражения. Поскольку эти выражения удобнее выписывать в безразмерном виде, введем два определения безразмерной плотности ионогенных групп, аналогичные определениям (2.1) и (2.2)

$$\sigma_{b_1} = C_b/(C_0\varkappa^{-1}) \qquad (11.8)$$

$$\sigma_{b_2} = C_b/(C_0 h) = \sigma_{b_1}/z_0 \qquad (11.9)$$

Общим приемом для получения формул (11.7) является исключение σ_S из (11.5) и первой формулы систем (3.4)—(3.8), (5.1)—(5.3), (6.8)—(6.13). При этом получается одно трансцендентное уравнение относительное ψ_S.

Дебаевское приближение. Приравнивая (11.5) и первое из выражений (3.6), получим

$$2\psi_S \operatorname{th} z_0 = \sigma_{b_1}/[1 + K\exp(\psi_S)] \qquad (12.1)$$

Поскольку дебаевское приближение требует малости величины ψ_S, то в правой части (12.1) можно положить $\psi_S = 0$. Таким образом, в этом случае

$$\sigma_1 = \sigma_{b_1}/(1+K)$$
$$\psi_S = \sigma_{b_1}/[2(1+K)\operatorname{th} z_0] \qquad (12.2)$$
$$\zeta_d = 1/(1+K)$$

где

$$\zeta_d = \sigma_1/\sigma_{b_1} = \sigma_2/\sigma_{b_2} \qquad (12.3)$$

— степень диссоциации ионогенных групп.

Любые изменения параметров системы, при которых ψ_S остается малым, не приводят к изменению степени диссоциации ионогенных групп ζ_d (или, что то же, к степени связывания противоионов $\zeta_b = 1 - \zeta_d$). Заряд поверхности при этом определяется только величинами σ_{b_1} и K и не зависит от степени перекрытия ДС в капилляре, т. е. от величины z_0. Потенциал поверхности зависит от z_0 и увеличивается с уменьшением z_0, т. е. по мере усиления перекрытия. Таким образом, для любого сколь угодно малого заряда возможно такое сильное перекрытие ДС, что ψ_S будет немалым и дебаевское приближение перестанет работать.

При $K \to \infty$ (случай сильного связывания) формулы (12.2) несколько упрощаются

$$\sigma_1 = \sigma_{b_1}/K$$
$$\psi_S = \sigma_{b_1}/(2K \operatorname{th} z_0) \qquad (12.4)$$
$$\zeta_d = 1/K$$

Доннановское приближение. Чтобы получить выражения вида (11.7) в случае предельно сильного перекрытия ДС, приравняем (11.5) и первое выражение из (3.5)

$$2 \operatorname{sh} \psi_S = \sigma_{b_2}/[1 + K \exp(\psi_S)] \qquad (13.1)$$

Обозначим $W = \exp(\psi_S)$, преобразуем (13.1) к кубическому уравнению относительно этой величины

$$(W^2 - 1)(1 + KW) = \sigma_{b_2} W \qquad (13.2)$$

Это уравнение легко решается, если предположить, что величина W близка к единице или велика. В первом случае мы приходим к формулам

$$\sigma_2 = \sigma_{b_2} \Big/ \left(1 + K + \frac{\sigma_{b_2} K}{2(1+K)}\right)$$
$$\psi_S = \sigma_{b_2} \Big/ \left(2 + 2K + \frac{\sigma_{b_2} K}{1+K}\right) \qquad (13.3)$$
$$\zeta_d = \left(1 + K + \frac{\sigma_{b_2} K}{2(1+K)}\right)^{-1}$$

Во втором случае – к формулам

$$\sigma_2 = \sqrt{\frac{\sigma_{b_2}}{K}}$$
$$\psi_S = \frac{1}{2} \ln \frac{\sigma_{b_2}}{K} \qquad (13.4)$$
$$\zeta_d = 1/(K\sigma_{b_2})^{1/2}$$

(подробности вычислений – в Приложении 1).

Если в (13.3) устремить $\sigma_{b_2} \to 0$, а в (12.2) $z_0 \to 0$, то они переходят в совместный предельный случай

$$\sigma_2 = \sigma_{b_2}/(1-K)$$
$$\psi_S = \sigma_{b_2}/[2(1+K)] \qquad (13.5)$$
$$\zeta_d = 1/(1+K)$$

который является аналогом предельного случая (3.8). Формулы (13.5) указывают условия, когда потенциал может быть малым даже при очень сильном перекрытии ДС: для этого должен быть мал безразмерный заряд σ_2, что в свою очередь возможно либо при малости σ_{b_2}, либо при сильном связывании (большая величина K).

Формулы (13.5) можно несколько упростить в случае сильного связывания

$$\sigma_2 = \sigma_{b_2}/K$$
$$\psi_S = \sigma_{b_2}/2K \qquad (13.6)$$
$$\zeta_d = 1/K$$

Из формул (13.3), (13.4) видно, что степень связывания увеличивается с ростом количества ионогенных групп. Особенно ярко выражено это

явление в случае (13.4), когда потенциал поверхности высок: заряд поверхности растет пропорционально корню из плотности групп, а не самой этой величине. Подставив в последнее выражение (13.4) формулы (11.9) и (11.6), получим

$$\zeta_d = \sqrt{h/(K_b C_b)} \qquad (13.7)$$

Отсюда следует очень важный вывод — степень связывания в рассматриваемом предельном случае не зависит от концентрации электролита: таким образом, при неизменных C_b, K_b, h заряд поверхности капилляра остается неизменным при любом изменении концентрации электролита, если только выполняются условия сильного перекрытия ДС (5.3) и условие $\psi_S \gg 1$ (с ростом концентрации не только утоньшается ДС, что приводит к нарушению (5.3), но и снижается ψ_S; последнее видно из второй формулы (13.4), если придать ей вид

$$\psi_S = \frac{1}{2} \ln \frac{C_b}{K_b h C_0^2} . \qquad (13.8)$$

Потенциал уменьшается пропорционально логарифму концентрации).

Неперекрытые двойные слои. Сочетая (11.5) с первой из формул (3.4), получим уравнение, описывающее связывание противоионов у изолированой плоской поверхности

$$4\,\mathrm{sh} \frac{\psi_S}{2} = \sigma_{b_1}/[1 + K \exp(\psi_S)] \qquad (14.1)$$

Обозначив $U = \exp(\psi_S/2)$, преобразуем (14.1) к алгебраическому уравнению четвертой степени относительно этой величины

$$2(U^2-1)(1+KU^2) = \sigma_{b_1} U \qquad (14.2)$$

которое подобно (13.2) допускает простое решение при $U \to 1$ и $U \to \infty$; при $U \to 1$ имеем

$$\sigma_1 = \sigma_{b_1} \Big/ \frac{\sigma_{b_1}}{2\left(1 + K \frac{K\sigma_{b_1}}{2(1+K)}\right)}$$

$$\psi_S = \sigma_{b_1} \Big/ 4\left(1 + K + \frac{K\sigma_{b_1}}{2(1+K)}\right) \qquad (14.3)$$

$$\zeta_d = \left[2\left(1 + K + \frac{K\sigma_{b_1}}{2(1+K)}\right)\right]^{-1}$$

при $U \to \infty$ имеем

$$\sigma_1 = 2\sqrt[3]{\sigma_{b_1}/2K}$$

$$\psi_S = \frac{2}{3} \ln \frac{\sigma_{b_1}}{2K} \qquad (14.4)$$

$$\zeta_d = 2\sqrt[3]{\frac{1}{2K\sigma_{b_1}^2}}$$

(см. Приложение 2)

Из последних двух формул (14.1) следует

$$\zeta_d = 2 \Big/ \sqrt[3]{\frac{16\pi F^2 C_b^2 K_b}{\varepsilon R T}} \qquad (14.5)$$

$$\psi_S = \frac{2}{3} \ln \left[\frac{C_b F}{K_c} \left(\frac{8\pi}{\varepsilon R T}\right)^{1/2} C_0^{-3/2}\right] \qquad (14.6)$$

т. е. степень диссоциации (связывания) опять, как и в случае (13.7), не зависит от концентрации, а потенциал, как и в случае (13.8), убывает пропорционально логарифму концентрации.

Таким образом, изотерма (11.5) обеспечивает постоянство заряда капилляра либо при малом потенциале и любой степени перекрытия ДС, либо при высоком потенциале (степень перекрытия должна быть мала или велика). Это не означает, однако, что заряд будет оставаться неизменным при таком изменении параметров, когда ψ_s и (или) z_0 меняются сильно.

Случай сильного связывания. Выписанные нами ранее приближенные формулы были получены без использования каких бы то ни было предположений о значении константы K. Если сделать относительно нее некоторое предположение, то можно получить дополнительные предельные случаи.

Предположение $K \ll 1$ (очень слабое связывание) позволяет сразу сказать, что заряд поверхности будет постоянным, а степень связывания близка к нулю. Все формулы работы [1] при этом сохраняются, если заменить в них σ_1 на σ_{b_1} и σ_2 на σ_{b_2}.

Более сложен случай $K \gg 1$ (очень сильное связывание). В этом случае в уравнении (11.5) можно при любом потенциале пренебречь единицей в знаменателе

$$\sigma_S = \frac{FC_b}{K} \exp(-\psi_S) \tag{15.1}$$

В случае сильного перекрытия ДС такое упрощение позволяет получить следующие формулы

$$\begin{gathered} \sigma_2 = \sigma_{b_2} / [K(1+\sigma_{b_2}/K)^{1/2}] \\ \psi_S = \frac{1}{2} \ln\left(1 + \frac{\sigma_{b_2}}{K}\right) \\ \zeta_d = K(1+\sigma_{b_2}/K)^{1/2}]^{-1} \end{gathered} \tag{15.2}$$

справедливые при любых ψ_s и σ_{b_2}.

В случае неперекрытых ДС изотерма (15.1) приводит к формулам

$$\begin{gathered} \sigma_1 = 2(A+B-1/(A+B)) \\ \psi_s = 2\ln(A+B) \\ A = \left[\frac{\sigma_{b_1}}{4K} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_{b_1}}{4K}\right)^2 - \frac{1}{27}}\right]^{1/3} \\ B = \left[\frac{\sigma_{b_1}}{4K} - \sqrt{\left(\frac{\sigma_{b_1}}{4K}\right)^2 - \frac{1}{27}}\right]^{1/3} \end{gathered} \tag{15.3}$$

которые справедливы при $(\sigma_{b_1}/4K)^2 > 1/27$. Если $(\sigma_{b_1}/4K)^2 \gg 1/27$, то (15.3), как легко видеть, переходит в (14.4). При $(\sigma_{b_1}/4K)^2 < 1/27$ вместо (15.4) нужно пользоваться формулами

$$\begin{gathered} \sigma_1 = 2(U_1 + 1/U_1) \\ \psi_s = 2\ln U_1 \\ U_1 = \frac{2}{\sqrt{3}} \cos\left[\frac{1}{3}\arccos\left(\frac{3\sqrt{3}\,\sigma_{b_1}}{4}\right)\right] \end{gathered} \tag{15.4}$$

(см. Приложение 3)

которые при $\sigma_{b_1} \to 0$ переходят в

$$\sigma_1 = \sigma_{b_1}/K; \quad \psi_s = \sigma_{b_1}/2K; \quad \zeta_d = 1/K \tag{15.5}$$

Формулы (15.5) в свою очередь являются предельным случаем дебаевских формул (12.2) для неперекрытого ДС при $z_0 \to \infty$.

Формулы (15.2)—(15.4) примечательны тем, что из них видно, до каких пределов связывание противоионов может обеспечить постоянство заряда ДС. Из (15.2) видно, что это возможно при

$$\frac{\sigma_{b_2}}{K} = \frac{C_b}{K_b C_0^2 h} \gg 1 \qquad (15.6)$$

т. е. для достаточно разбавленного раствора; это в свою очередь позволяет обеспечить выполнение условия (6.3), при котором применимы формулы (15.2).

Анализ полученных формул. Наглядное представление об областях применимости выписанных выше формул можно получить из рис. 1, аналогичного рис. 3 в [1]. Как уже было сказано выше, при $K \ll 1$ можно пренебречь связыванием и пользоваться этим последним рисунком. Поэтому на рис. 1 приведены ситуации при $K \gg 1$ и произвольном K.

Для иллюстрации свойств формул (15.2) зададимся шириной щели $h = 10$ Å (при этом ДС будет сильно перекрыт вплоть до $C_0 \leqslant 0{,}1$ моль/л) и константой связывания $K_b = 10^5$ л/моль. При этих условиях зависимости параметров ДС от плотности ионогенных групп и концентрации электролита показаны на рис. 2. Из рисунка видно, что степень связывания весьма мало чувствительна к изменению C_b и C_0 в довольно широком интервале изменения последних. Это в высокой степени характерно для изотермы (11.5), которая выражает собой отрицательную обратную связь, а величина K служит коэффициентом обратной связи. Когда $K \gg 1$, обратная связь является сильной и стабилизирует величину ζ_d по отношению к изменению внешних условий (подобно тому, как, например, в радиотехнике отрицательная обратная связь стабилизирует коэффициент усиления усилителя).

Аналогичную картину мы видим и для неперекрытых ДС (рис. 3), которая рассчитана при $z_0 = \infty$ и $K_b = 10^5$ л/моль.

Приложение 1

Решение уравнения (13.2). При $\sigma_{b_2} = 0$ уравнение (13.2) имеет три корня: $W_1 = 1$, $W_2 = -1$, $W_3 = -1/K$, из которых физический смысл имеет только W_1. При малых σ_{b_2} возмущение этого корня равно

$$W = 1 + \varepsilon,\ \varepsilon > 0;\ 2\varepsilon(1 + K - K\varepsilon) = \sigma_{b_2} \qquad (16.1)$$

$$\varepsilon = \sigma_{b_2} \Big/ \left[2\left(1 + K + \frac{K\sigma_{b_2}}{2(1+K)}\right)\right]$$

поскольку $W = e^{\psi_s}$, то $\varepsilon \approx \psi_s$ и из (16.1) следует (13.3). При больших W мы пренебрегаем единицами по сравнению с W^2 и KW в (13.2) и получим уравнение

$$KW^3 = \sigma_{b_2} W \qquad (16.2)$$

откуда следует (13.4).

Приложение 2

Решение уравнения (14.2). Формулы (14.2) получаются возмущением имеющего физический смысл корня $U_1 = 1$, подобно тому, как получено в (16.1). Аналогично, пренебрегая единицами по сравнению с U^2 и KU^2, получим при $U \gg 1$ уравнение

$$2KU^4 = \sigma_{b_1} U$$

аналогичное (16.2), откуда следует (14.4).

Рис. 1. Пределы применимости различных формул для случаев произвольной величины K (*а*) и $K \gg 1$ (*б*)

Рис. 2. Расчеты параметров ДС по формулам (15.2): *а* — зависимость от плотности ионогенных групп при $C_0 = 10^{-3}$ моль/л; *б* — зависимость от концентрации электролита при $C_b = 10^{-10}$ моль/см²

Рис. 3. Расчеты параметров ДС по формулам (15.3), (15.4): *а*— зависимость от плотности ионогенных групп при $C_0 = 10^{-3}$ моль/л; *б*—зависимость от концентрации электролита при $C_b = 10^{-9}$ моль/см²

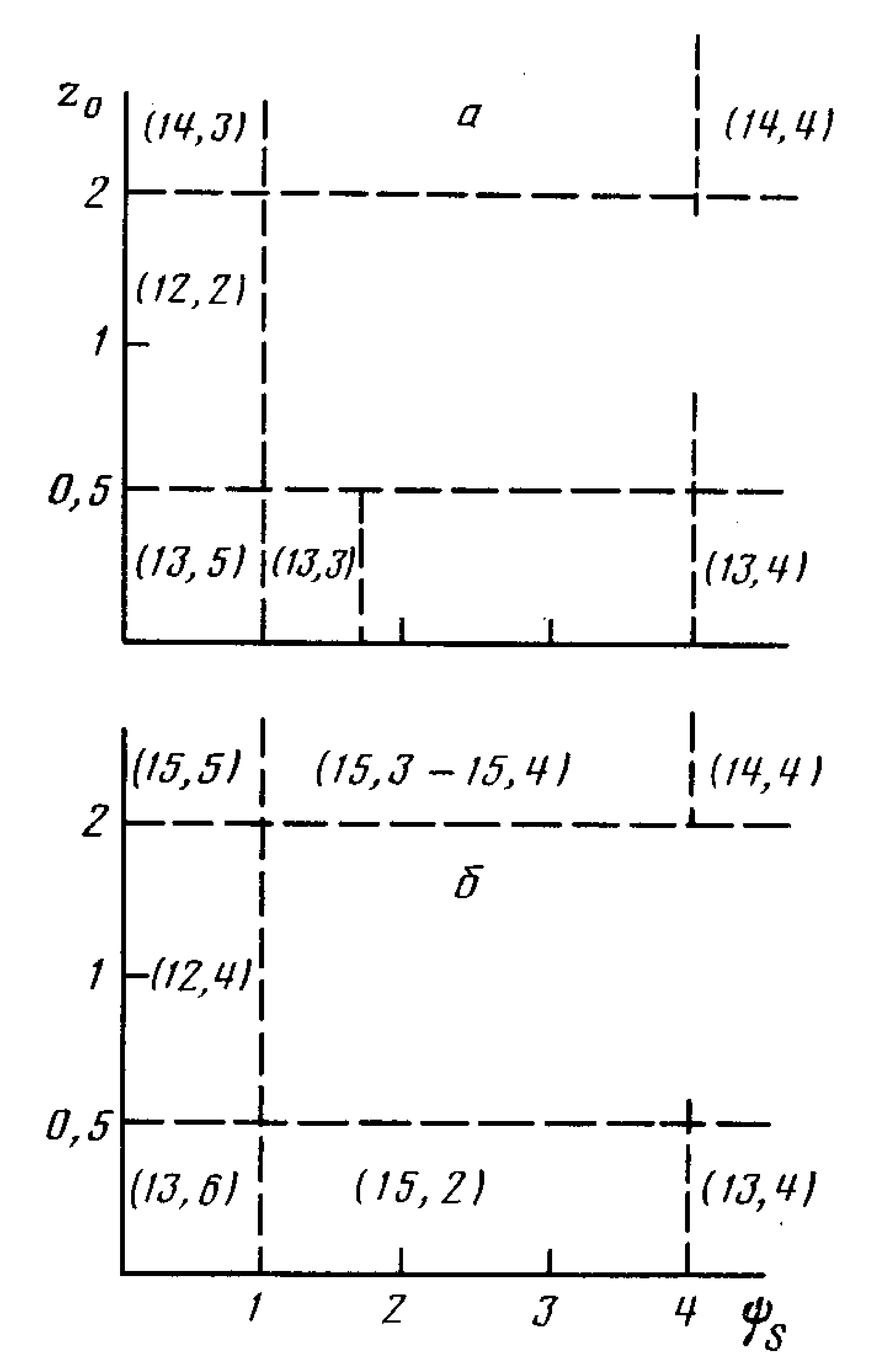


Рис. 1

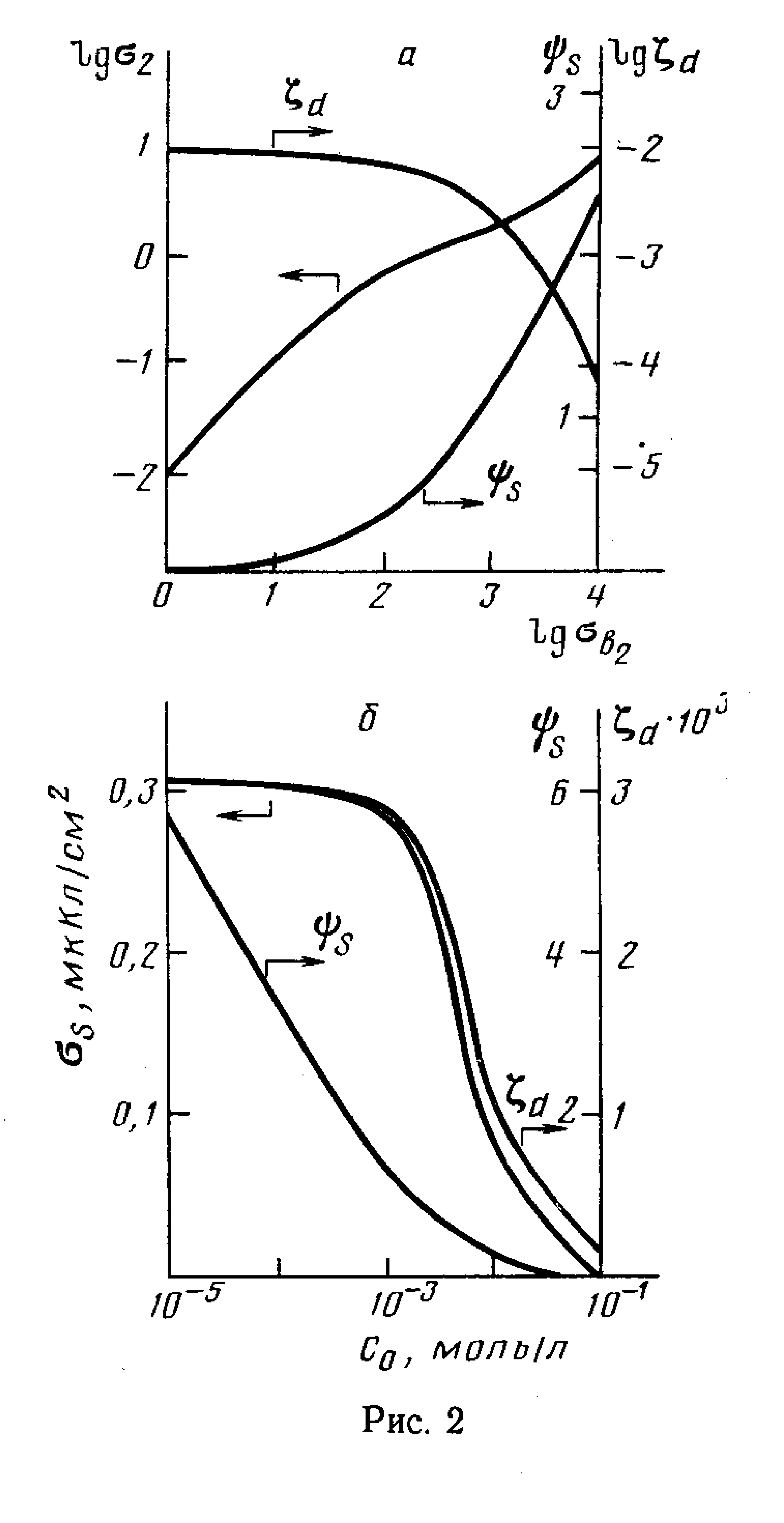


Рис. 2

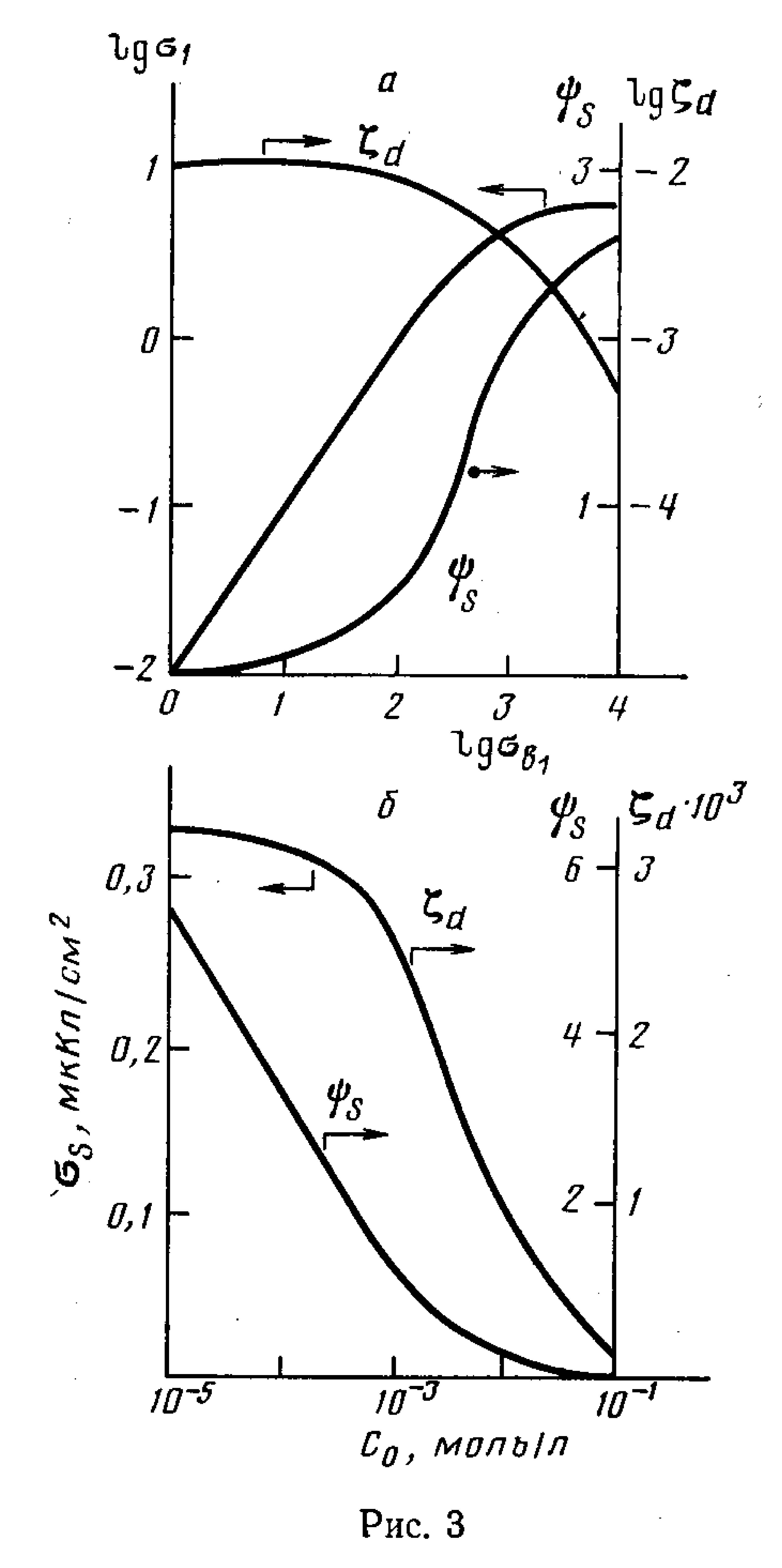


Рис. 3

Решение уравнения (14.2) для сильного связывания. Представим теперь, что $K \gg 1$, а U произвольно. При этом уравнении (14.2) редуцируется к неполному кубическому уравнению

$$U^3 - U = \sigma_{b_1}/2K \qquad (17.1)$$

дискриминант которого положителен при

$$\left(\frac{\sigma_{b_1}}{4K}\right)^2 > \frac{1}{27} \qquad (17.2)$$

и отрицателен в противоположном предельном случае. При выполнении (17.2) уравнение (17.1) имеет единственный действительный корень, он легко находится по формулам Кардано, которые и приводят к (15.3). Если (17.2) не выполняется, то (17.1) имеет три действительных корня и решение Кардано становится неудобным. Удобный вид для этого случая имеет тригонометрическое решение, поскольку в нем легко выбрать имеющий физический смысл корень $U_1 \geqslant 1$. Это решение и приводит к формулам (15.4).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жарких Н. И., Духин С. С.* Коллоид. журн., 1986, т. 48, № 5, с. 891.
2. *Мартынов Г. А.* Электрохимия, 1979, т. 15, № 4, с. 494.
3. *Мартынов Г. А.* Электрохимия, 1979, т. 15, № 6, с. 611.
4. *Martynov G. A., Salem R. R.* Electrical Double-Layer at a Metaldilute Electrolyte Solution Interface. Berlin Heildelberg, N. Y.: Springer Verlag, 1983, Ch. IV, p. 112.
5. *Healy T. W., Chan D., White L. R.* Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 1207.
6. *Stumm W., James J.* Aquatic Chemistry. N. Y.: John Wiley, 1981, Ch. 10.
7. *Davis J. A., James R. O., Leckie J. O.* J. Colloid Interface Sci., 1978, v. 63, № 2, p. 480; Ibid., p. 489; 1980, v. 74, № 1, p. 32.
8. *Lyklema J.* Croat. Chem. Acta, 1971, v. 43, № 2, p. 249.
9. *Stumm W., Hohl H., Dalang E.* Croat. Chem. Acta, 1976, v. 48, № 4, p. 491.
10. *Stumm W., Kummert R., Sigg L.* Croat. Chem. Acta, 1980, v. 52, № 2, p. 291.
11. *Derjaguin B. V., Churaev N. V., Martynov G. A.* J. Colloid Interface Sci., 1980, v. 75, № 2, p. 419.

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР
Киев

Поступила в редакцию
10.XII.1985

INFLUENCE OF THE BINDING OF COUNTERIONS ON THE STRUCTURE OF AN ELECTRIC DOUBLE LAYER IN A FLAT CAPILLARY

Zharkykh N. I., Dukhin S. S.

Summary

A system of equations describing the spatial structure of a diffuse double layer (DL) in a flat, slit-shaped pore has been supplemented by the boundary condition resulting from the macrokinetic description of the influence of the binding of counterions on the surface charge value. Simple formulas have been derived expressing the connection of the surface charge with the surface potential for the limit cases of high and low charges, of the strong and weak overlapping of diffuse atmospheres in a pore, low and high values of the binding constant. Neutralization of the charge of ionic groups on the pore surface by counterions depends, not only on the value of the binding constant, the charge surface density, and the electrolyte concentration, but also on the pore width. Within a wide range of parameters, the degree of neutralization of ionic groups during binding of counterions remains invariable with an unlimited decrease in the electrolyte concentration. Therefore, the concentration dependence of the structure of a DL in the course of binding counterions may be the same as that in the permanent charge model which has come to a wide use earlier.